

**Pengaruh Rasio Fotokatalis dengan Limbah dan Lama
Penyinaran Terhadap Kemampuan *Beads* TiO_2 -
Bentonit/Kitosan dan TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dalam
Mendegradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan
Sinar UV**

SKRIPSI

oleh:

**MUHAMMAD RIZQULLAH
145090207111027**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**



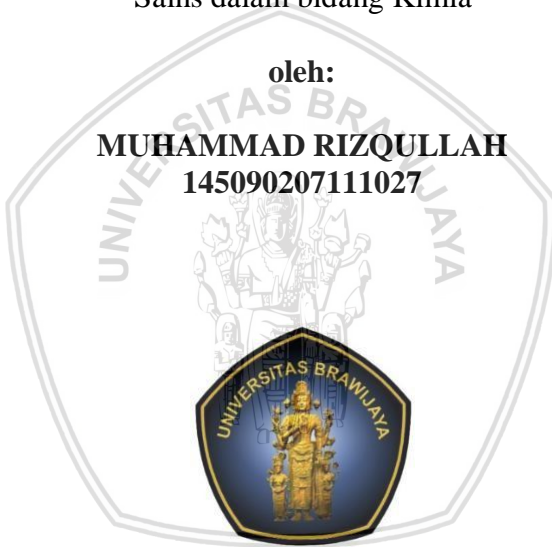
**Pengaruh Rasio Fotokatalis dengan Limbah dan Lama
Penyinaran Terhadap Kemampuan *Beads* TiO_2 -Bentonit/Kitosan
dan TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dalam Mendegradasi Limbah Cair
Industri Tempe Menggunakan Sinar UV**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Sains dalam bidang Kimia

oleh:

MUHAMMAD RIZQULLAH
145090207111027



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Pengaruh Rasio Fotokatalis dengan Limbah dan Lama
Penyinaran Terhadap Kemampuan *Beads* TiO_2 -
Bentonit/Kitosan dan TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dalam
Mendegradasi Limbah Cair Industri Tempe
Menggunakan Sinar UV**

Oleh:

Muhammad Rizqullah

145090207111027

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji
pada tanggal **16 JUL 2018**
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II



Dra. Sri Wardhani, M.Si

NIP 196802261992032001



Barjito, S.Si., M.Si

NIP 197007081995031001



Mengetahui Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Masturi, S.Si., M.Si., Ph.D

NIP 197310202002121001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Muhammad Rizqullah

NIM : 145090207111027

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi yang berjudul:

**Pengaruh Rasio Fotokatalis dengan Limbah dan Lama
Penyinaran Terhadap Kemampuan *Beads* TiO₂-
Bentonit/Kitosan dan TiO₂-N-Bentonit/Kitosan dalam
Mendegradasi Limbah Cair Industri Tempe
Menggunakan Sinar UV**

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 10 Juli 2018

Yang menyatakan,



(Muhammad Rizqullah)

NIM 145090207111027

Pengaruh Rasio Fotokatalis dengan Limbah dan Lama Penyinaran Terhadap Kemampuan *Beads* TiO₂-Bentonit/Kitosan dan TiO₂-N-Bentonit/Kitosan dalam Mendegradasi Limbah cair industri tempe Menggunakan Sinar UV

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kemampuan fotokatalis TiO₂-bentonit/kitosan dan TiO₂-N-bentonit/kitosan dalam bentuk *beads* pada pengaruh rasio fotokatalis dengan limbah dan lama penyinaran dalam mendegradasi limbah cair industri tempe. Sintesis TiO₂-N dilakukan dengan menggunakan TiO₂ dan urea melalui metode sonikasi. TiO₂ dan TiO₂-N dengan konsentrasi 1,8 g/g bentonit dan 1,5 g/g bentonit dengan kitosan dimasukkan ke dalam *syringepump* 50 mL/jam yang diteteskan pada NaOH 0,4 M sehingga terbentuk *beads*. Uji pengaruh rasio fotokatalis dengan limbah menggunakan variasi perbandingan 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 6:1 (massa:volume) dan lama penyinaran menggunakan variasi 2,3,5, dan 7 jam. Karakterisasi SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dan PSA (*Particle Size Analyzer*) menggunakan serbuk dari TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-bentonit, dan TiO₂-N-bentonit. Hasil karakterisasi menggunakan SEM menunjukkan adanya penampakan perbedaan morfologi permukaan disetiap sampel dalam skala perbesaran 3000 kali dan 1000 kali. Hasil karakterisasi PSA menunjukkan perbedaan ukuran partikel dalam tiga keadaan persen distribusi, yaitu 10%; 50%; dan 90%. *Range* nilai COD awal limbah cair industri tempe berkisar dari 17.000 hingga 27.000 mg/L. Hasil penelitian menunjukkan terjadinya persen penurunan COD mencapai nilai maksimum dengan massa fotokatalis dan rasio volume limbah adalah 50 mg fotokatalis TiO₂-bentonit/kitosan dalam 25 mL limbah cair industri tempe menggunakan sinar UV dengan lama penyinaran 2 jam mampu mendegradasi limbah cair industri tempe sebesar 37,04%.

Kata kunci : TiO₂, Dopan N, bentonit, Kitosan, COD, limbah cair industri tempe dan fotodegradasi.

The Effect of Ratio Photocatalyst with Waste and The Duration of Irradiation to Beads TiO_2 -Bentonit/Chitosan and TiO_2 -N-Bentonite/Chitosan Capability Degrading Waste of Liquid Tempe Using UV Light

ABSTRACT

This research aims to study the capability of TiO_2 -bentonite/chitosan and TiO_2 -N-bentonite/chitosan photocatalysts in the form of beads on the effect of the ratio of photocatalyst and the duration of irradiation in degrading the liquid waste of tempe. The synthesis of TiO_2 -N is synthesized using TiO_2 and urea by sonication method. TiO_2 and TiO_2 -N with concentrations of 1.8 g/g bentonite and 1.5 g/g bentonite with chitosan inserted into a syringe pump of 50 mL/h (speed) dropped into 0.4 M NaOH and then the beads has been created. The effect of ratio photocatalyst with waste using variations ratio which are 1: 1; 2: 1; 3: 1; 4: 1; 6: 1 (mass:volume) and duration of irradiation using variations which are 2,3,5 and 7 hours Characterization of TiO_2 , TiO_2 -N, TiO_2 -bentonite, and TiO_2 -N-bentonite powder using SEM (Scanning Electron Microscopy) and PSA (Particle Size Analyzer). The result of characterization using SEM showed the appearance of the difference of morphology in each sample in the scale of magnification 3000 times and 1000 times. The result of characterization using PSA showed a difference in particle size in three percent distribution states which are 10%; 50%; and 90%. The initial COD value of waste of liquid tempe ranges from 17,000 to 27,000 mg/L. The result of this research showed that the percentage of COD decrease reached maximum value with photocatalyst mass and ratio volume of waste is 50 mg of TiO_2 -bentonite/chitosan photocatalyst in 25 mL waste of liquid tempe using UV rays with 2 hours irradiation time could degrade waste of liquid tempe 37,04 %.

Keywords : TiO_2 , Dopan N, bentonite, chitosan, COD, waste of liquid tempe and photodegradation.

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum warahmatullahi wabarakatuh

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena berkat rahmat dan hidayah-Nya penulisan skripsi berjudul “Pengaruh Rasio Fotokatalis dengan Limbah dan Lama Penyinaran Terhadap Kemampuan *Beads* TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dalam Mendegradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan Sinar UV” ini dapat diselesaikan untuk memenuhi syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains di Jurusan Kimia, Universitas Brawijaya.

Penulis menyadari bahwa penyusunan skripsi ini tidak dapat terselesaikan tanpa dukungan dari berbagai pihak, sehingga penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih sebesar-besarnya kepada:

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si selaku Dosen Pembimbing I yang senantiasa bersabar dalam membimbing dan mengarahkan penulis.
2. Darjito, S.Si, M.Si selaku Dosen Pembimbing II yang telah bersedia membimbing dan memberikan solusi atas kesulitan penyusunan.
3. Ellya Indahyanti, S.Si., M.Eng selaku Dosen Penasihat Akademik yang telah bersedia memberikan nasihat kepada penulis
4. Kedua orangtua, adik, dan segenap keluarga yang selalu memberikan dukungan moril, materil, serta doa yang tiada henti-hentinya.
5. Teman-teman (Aldila, Alvian, Alfian, Anita, Audi, Cessa, Dianisari, Fahmi, Latifah, Natasha, Nadia, dan Rizqia) yang selalu membantu untuk menyelesaikan dan menyemangati penulis dalam mengerjakan penelitian tugas akhir.
6. Teman-teman *Executive Board* AIESEC UB yang selalu memberikan dukungan dan mengingatkan untuk mengilhami nilai “*Work Life Balance*” dalam menyelesaikan tugas akhir.
7. Teman-teman Kontrakan 90 yang membantu untuk menyelesaikan dan memberikan semangat dalam menyelesaikan tugas akhir.
8. Teman-teman Safari yang selalu memberikan dukungan untuk menyelesaikan tugas akhir
9. Seluruh pihak dan instansi yang membantu menyelesaikan penelitian dan skripsi ini.

Akhir kata, walaupun skripsi ini masih jauh dari sempurna, penulis berharap skripsi ini mampu memberi manfaat dan dapat menjadi referensi bagi penelitian selanjutnya.
Wassalamualaikum warahmatullahi wabarakatuh.

Malang, 8 Juli 2018
Penulis



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
LEMBAR PENYETARAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Limbah cair industri tempe	5
2.2 Fotokatalis	7
2.3 Dopan N	8
2.4 Pengemban Bentonit	10
2.5 Kitosan	11
2.6 Chemical Oxygend Demand (COD)	13
2.7 Particle Size Analyzer (PSA)	14
2.8 Scanning Electron Microscope (SEM)	15
BAB III METODE PENELITIAN	17
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	17
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	17
3.3 Tahapan Penelitian	17
3.4 Prosedur Penelitian	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1 Preparasi dan Aktivasi Bentonit Alam	23
4.2 Preparasi Limbah cair industri tempe	23
4.3 Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$	24
4.4 Impregnasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Bentonit	24
4.5 Sintesis <i>Beads</i> Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Bentonit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$	25
4.6 Karakterisasi Menggunakan SEM (<i>Scanning Electron</i>	

<i>Microscope)</i>	27
4.7 Karakterisasi Menggunakan PSA (<i>Particular Size Analyzer</i>)	29
4.8 Pengaruh Rasio Massa Fotokatalis dengan Volume Limbah terhadap Degradasi Limbah Cair Industri Tempe	30
4.9 Pengaruh Lama Penyinaran Optimum	33
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	37
5.1 Kesimpulan	37
5.2 Saran	37
DAFTAR PUSTAKA	39
LAMPIRAN	49



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Data Hasil Penelitian Limbah Cair Industri Tempe	6
Tabel 2.2	Jenis Senyawa Radika dan Nilai Potensial	7
Tabel 2.3	Perbedaan Struktur Kristal Rutil dan Anatase	8
Tabel 3.1	Perbandingan Rasio Fotokatalis dengan Limbah	20
Tabel 4.1	Hasil Karakterisasi PSA	30
Tabel C.1	Hasil Karakterisasi TiO_2 Menggunakan PSA	56
Tabel C.2	Hasil Karakterisasi TiO_2 -N Menggunakan PSA	57
Tabel C.3	Hasil Karakterisasi TiO_2 -Bentonit Menggunakan PSA	58
Tabel C.4	Hasil Karakterisasi TiO_2 -N-Bentonit Menggunakan PSA	59
Tabel C.5	Hasil Karakterisasi PSA	60
Tabel C.6	Data Penurunan Nilai COD Pengaruh Rasio Fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan Limbah Cair Industri Tempe Terhadap Penurunan Nilai COD Pertama	60
Tabel C.7	Data Penurunan Nilai COD Pengaruh Rasio Fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan Limbah Cair Industri Tempe Terhadap Penurunan Nilai COD Kedua	60
Tabel C.8	Data Rata-Rata Penurunan Nilai COD Pengaruh Rasio Optimum Fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan Limbah Cair Industri Tempe	61
Tabel C.9	Data Penurunan Nilai COD Pengaruh Rasio Fotokatalis TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dan Limbah Cair Industri Tempe Terhadap Penurunan Nilai COD Pertama	61
Tabel C.10	Data Penurunan Nilai COD Pengaruh Rasio Fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan Limbah Cair Industri Tempe Terhadap Penurunan Nilai COD Kedua	61
Tabel C.11	Data Rata-Rata Penurunan Nilai COD Pengaruh Rasio Optimum Fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan Limbah Cair Industri Tempe	62
Tabel C.12	Pengaruh Lama Penyinaran Menggunakan Fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan	62
Tabel C.13	Pengaruh Lama Penyinaran Menggunakan Fotokatalis TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan	63

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Diagram Alir Proses Pembuatan Tempe	5
Gambar 2.2	Struktur Kristal TiO_2 Anatase dan Rutil	8
Gambar 2.3	Semikonduktor Tipe P dan N	9
Gambar 2.4	Skema Penurunan Energi Gap Setelah Adanya Dopan N	10
Gambar 2.5	Struktur Na-Bentonit	10
Gambar 2.6	Struktur Kitosan	11
Gambar 2.7	Reaksi Kitosan Pada Kondisi Asam Menyebabkan Gugus Amina Terprotonasi	12
Gambar 2.8	Reaksi Penambahan Kitosan dengan Asam dan Basa	12
Gambar 2.9	Struktur TiO_2 -Kitosan	13
Gambar 2.10	Skema Alat SEM	15
Gambar 4.1	Reaksi sintesis TiO_2 -N dengan Substansi Atom N	24
Gambar 4.2	Ilustrasi Struktur TiO_2 -bentonit/kitosan dan TiO_2 -N-bentonit/kitosan	26
Gambar 4.3	Hasil Karakterisasi SEM TiO_2 Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b)	27
Gambar 4.4	Hasil Karakterisasi SEM TiO_2 -N Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b)	28
Gambar 4.5	Hasil karakterisasi SEM TiO_2 -bentonit Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b)	28
Gambar 4.6	Hasil Karakterisasi SEM TiO_2 -N-bentonit Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b).	29
Gambar 4.7	Hasil Karakterisasi PSA TiO_2 (a), TiO_2 -N (b),	30
Gambar 4.8	Grafik Hubungan Rasio Massa Fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dengan Volume Limbah Cair Industri Tempe dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair	32
Gambar 4.9	Grafik Hubungan Lama Penyinaran Menggunakan Sinar UV dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe dengan	34

Gambar C.1	Karakteristik SEM TiO ₂ Perbesaran 3000x	52
Gambar C.2	Karakteristik SEM TiO ₂ Perbesaran 10000x	52
Gambar C.3	Karakterisasi SEM TiO ₂ -N Perbesaran 3000x	53
Gambar C.4	Karakterisasi SEM TiO ₂ -N Perbesaran 10000x	53
Gambar C.5	Karakterisasi SEM TiO ₂ -Bentonit Perbesaran 3000x	54
Gambar C.6	Karakterisasi SEM TiO ₂ -Bentonit Perbesaran 10000x	54
Gambar C.7	Karakterisasi SEM TiO ₂ -N-Bentonit Perbesaran 3000x	55
Gambar C.8	Karakterisasi SEM TiO ₂ -N-Bentonit Perbesaran 10000x	55
Gambar C.9	Histogram TiO ₂ Menggunakan PSA	56
Gambar C.10	Histogram TiO ₂ -N Menggunakan PSA	57
Gambar C.11	Histogram TiO ₂ -Bentonit Menggunakan PSA	58
Gambar C.12	Histogram TiO ₂ -N-Bentonit Menggunakan PSA	59
Gambar C.13	Grafik Hubungan Rasio Massa Fotokatalis dengan Volume Limbah Cair Industri Tempe dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.	63
Gambar C.14	Grafik Hubungan Lama Penyinaran Menggunakan Sinar UV dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe	64

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Tahapan Penelitian	49
Lampiran B	Perhitungan Pembuatan Larutan	
Lampiran B.1	Pembuatan $\text{TiO}_2\text{-N}$	50
Lampiran B.2	Pembuatan H_2SO_4	50
Lampiran B.3	Pembuatan Larutan NaOH 0,4 M	50
Lampiran B.4	Pembuatan Larutan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	51
Lampiran B.5	Pembuatan Larutan FAS	51
Lampiran B.6	Pembuatan Larutan CH_3COOH	51
Lampiran C	Data Hasil Penelitian	
Lampiran C.1	Karakterisasi Menggunakan SEM	52
Lampiran C.2	Karakterisasi Menggunakan PSA	56
Lampiran C.3	Data Penurunan Nilai COD	60
Lampiran D	Dokumentasi Penelitian	64



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu dari 17 *Sustainable Development Goals* yang ingin dicapai oleh *United Nation* adalah “*Clean Water and Sanitation.*” Pengolahan limbah adalah salah satu cara untuk mewujudkan *clean water and sanitation*. Limbah dapat didefinisikan dengan produk yang dihasilkan dari suatu proses industri atau rumah tangga, atau dikenal juga sebagai sampah. Limbah yang dihasilkan dari pembuatan tempe akan sangat mengganggu lingkungan jika tidak dikelola dengan baik. Limbah yang dihasilkan dari produksi tempe menghasilkan dua Jenis limbah, yaitu limbah padat dan limbah cair [1].

Limbah padat yang dihasilkan dari produksi tempe berasal dari kulit kedelai, kedelai rusak, serta lembaga yang lepas pada waktu pelepasan kulit. Sedangkan limbah cair pada produksi tempe dihasilkan dari tahapan perendaman, perebusan, pencucian, serta pengupasan kulit kedelai [1]. Limbah cair tempe memiliki kandungan kompleks yang terdiri dari protein 0,42%, lemak 0,113%, karbohidrat 0,11%, air 98,87%, kalsium 13,60 mg/L, fospor 1,74 mg/L, dan besi 4,55 mg/L [2].

Berdasarkan regulasi yang diterapkan oleh menteri lingkungan hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 menjelaskan Bahwa pengolahan tempe kedelai memiliki batas nilai COD 300 mg/L dan BOD 150 mg/L dengan rentan pH 6-9 [3]. Salah satu metode untuk mengelola limbah cair tempe dengan menurunkan nilai COD (*Chemical Oxygen Demand* dengan proses fotokatalisis [4].

Fotokatalisis adalah proses pemanfaatan cahaya untuk meningkatkan kecepatan reaksi kimia. Ketika proses fotokatalisis berlangsung terjadi perubahan reaksi kimia sekaligus regenerasi komposisi kimia dalam sistem tersebut [5]. Proses fotokatalisis dapat dipengaruhi beberapa faktor, yaitu lama penyinaran dan jenis sinar. Lama penyinaran dengan sinar UV dalam proses fotodegradasi menggambarkan lama interaksi antara fotokatalis TiO_2 dengan sinar UV ($h\nu$) dan interaksi OH radikal dengan limbah sehingga lama penyinaran dapat mempengaruhi kemampuan fotodegradasi suatu fotokatalis. Semakin lama waktu penyinaran akan menyebabkan semakin banyaknya energi foton yang diserap oleh fotokatalis,

sehingga spesie $h_{\nu b}^+$ atau OH radikal yang terbentuk pada permukaan fotokatalis semakin banyak dan interaksi fotokatalis dengan limbah semakin lama akan semakin meningkatkan efektivitas fotodegradasi limbah [5].

Jenis fotokatalis yang digunakan biasanya berupa fotokatalis semikonduktor seperti TiO_2 , CdS, dan Fe_2O_3 . Adapun fotokatalis TiO_2 adalah jenis fotokatalis yang memiliki fotoaktivitas paling tinggi, kestabilan yang cukup besar, dan terhitung sebagai fotokatalis yang terjangkau [6]. Titanium dioksida (TiO_2) adalah salah satu jenis fotokatalis yang paling efektif karena memiliki aktivitas fotokatalis yang tinggi, stabilitas kimia yang tinggi, dan merupakan semikonduktor dengan energi *band gap* lebar serta memiliki energi *band gap* ($E_g = 3,2$ eV) yang dapat diaktivasi oleh sinar UV [7]. TiO_2 efektif digunakan pada sinar UV karena memiliki celah pita yang besar, sedangkan fraksi sinar UV dari spektrum sinar matahari hanya sekitar $\pm 5\%$. Modifikasi fotokatalis TiO_2 dengan melibatkan dopan atom lain dapat menggeser pita serapan ke daerah sinar tampak [8].

Dopan yang dapat digunakan untuk menurunkan band gap TiO_2 yaitu Cr, N, Fe, Co, Mo dan C [9]. Urea dapat digunakan sebagai sumber dopan atom N dengan keunggulan mudah diperoleh dan murah [8]. Dopan N dipilih karena memiliki ukuran atom yang sebanding, energi ionisasi yang kecil dan stabil. Adanya dopan N akan membentuk celah pita baru, sehingga akan mengurangi jarak energi gap menjadi lebih kecil dan akan sesuai dengan panjang gelombang dari sinar tampak [10].

Fotokatalis TiO_2 membutuhkan material pendukung untuk meningkatkan luas permukaan. Sehingga, fotokatalis TiO_2 perlu diimbun dengan material berpori yang memiliki tingkat adsorpsi tinggi. Salah satu material berpori yang memiliki tingkat adsorpsi tinggi adalah bentonit [11]. Bentonit merupakan alumina silikat yang memiliki pori dan luas permukaan besar, dapat menyerap zat organik maupun anorganik, sebagai katalis berbagai reaksi, serta sebagai penukar kation [12].

Fotokatalis TiO_2 dapat disintesis menjadi *beads* dengan penambahan kitosan [13]. Tujuan dari disintesis fotokatalis dalam bentuk *beads* untuk mempermudah proses fotodegradasi karena bola manik yang dihasilkan akan mencegah terjadinya pencampuran antara fotokatalis dengan zat berwarna sehingga mampu mengurangi kekeruhan atau suspensi yang akan dibentuk [14]. Kitosan merupakan

pengemban yang dapat mengurangi kadar dari limbah organik dan anorganik. Selain itu, kitosan memiliki kelebihan seperti non toksik, antibakterial, *biodegradable*, keberadaannya yang melimpah, dan dapat digunakan sebagai perekat pada fotokatalis [15]. Selain itu penelitian dari Wardhani dkk, [16] menunjukkan bahwa penambahan kitosan pada alumina silika fosfat dalam bentuk *beads* mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut maka dapat dirumuskan beberapa permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimana karakteristik TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$, dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ menggunakan (*Particle Size Analyzer*) PSA dan (*Scanning Electron Microscopy*) SEM?
2. Bagaimana pengaruh rasio fotokatalis dengan limbah terhadap kemampuan *beads* $\text{TiO}_2\text{-Bentonit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ dalam menurunkan nilai COD limbah cair industri tempe?
3. Bagaimana pengaruh lama penyinaran menggunakan sinar UV terhadap kemampuan *beads* $\text{TiO}_2\text{-Bentonit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ dalam menurunkan nilai COD limbah cair industri tempe?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan uraian perumusan masalah, maka penelitian ini dibatasi pada:

1. Limbah cair tempe yang digunakan berasal dari *home industry* di daerah Sanan, Kota Malang, Jawa Timur.
2. Bahan yang digunakan untuk pembuatan TiO_2 *pharmacy grade*.
3. Penggunaan urea *pharmacy grade* sebagai sumber nitrogen untuk dopan fotokatalis (TiO_2) dengan N.
4. Pengemban yang digunakan untuk fotokatalis adalah bentonit alam berukuran 200 mesh.
5. Pembuatan $\text{TiO}_2\text{-N}$ menggunakan rasio perbandingan $\text{TiO}:\text{Urea}(10:1)$ b/b.
6. Reaktor UV yang digunakan terbuat dari bahan kayu yang memiliki ukuran $40 \times 40 \times 40 \text{ cm}^3$ yang di dalamnya dilapisi dengan aluminium foil.

7. Penggunaan lampu UV merek Sankyo 10 watt dengan λ 352 nm.
8. Pengukuran degradasi limbah dilakukan dengan menggunakan nilai COD.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini yaitu:

1. Mengkaji karakteristik TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$, dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ menggunakan (*Particle Size Analyzer*) PSA dan (*Scanning Electron Microscopy*) SEM.
2. Menjelaskan pengaruh rasio fotokatalis dengan limbah terhadap kemampuan *beads* $\text{TiO}_2\text{-Bentonit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ dalam menurunkan nilai COD limbah cair industri tempe.
3. Menjelaskan pengaruh lama penyinaran menggunakan sinar UV terhadap kemampuan *beads* $\text{TiO}_2\text{-Bentonit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ dalam menurunkan nilai COD limbah cair industri tempe.

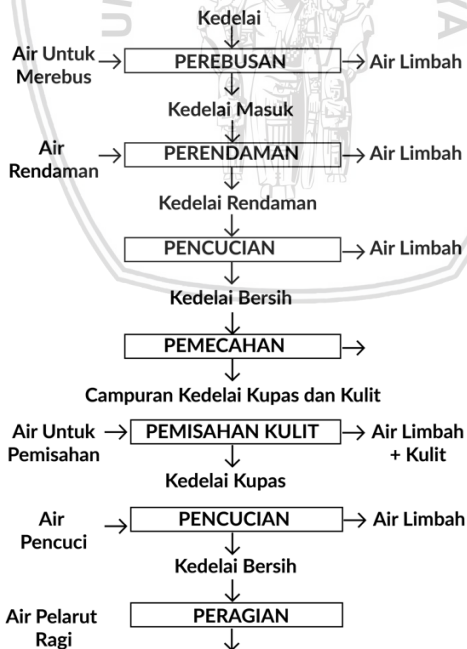
1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu dapat memberikan informasi mengenai pengaruh rasio fotokatalis dengan limbah dan lama penyinaran terhadap kemampuan *beads* $\text{TiO}_2\text{-bentonit/kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit/kitosan}$ dalam mendegradasi limbah cair industri tempe menggunakan sinar UV.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah cair industri tempe

Limbah cair industri tempe memiliki sifat *biodegradable* atau dapat dihancurkan oleh mikroorganisme yang menghasilkan bau busuk [17]. Ekosistem perairan dapat terganggu jika limbah cair hasil rebusan dibuang dengan suhu 75 C karena menurunnya kadar oksigen terlarut. Menurunnya kadar oksigen terlarut disebabkan oleh terdapat kandungan bahan organik dan mikroorganisme dalam air limbah kedelai sehingga nilai COD meningkat. Setelah dilakukan penelitian didapat nilai COD sebesar 7.000-10.000 mg/L. Keseimbangan ekologi air akan terganggu apabila suplai oksigen terus menurun sehingga dapat menyebabkan kematian ikan dan biota perairan lainya [18]. Dalam produksi tempe air adalah salah satu media pengelolanya. Sehingga produksi tempe membutuhkan banyak air. Peran air dalam proses pembuatan tempe ditunjukkan pada Gambar 2.1 [19]



Gambar 2.1: Diagram alir proses pembuatan tempe [19]

Berdasarkan Gambar 2.1 ditunjukkan bahwa hampir di setiap tahapan pembuatan tempe menghasilkan limbah cair dengan sifat fisik limbah yang berbeda. Limbah cair tempe memiliki sifat asam antara pH 3,5 - 5,2. Sifat asam yang dimiliki oleh limbah cair industri tempe disebabkan pada tahap terjadinya perendaman. Limbah cair industri tempe bersifat korosif sehingga dapat menyebabkan pengkaratan pada pipa-pipa besi [19].

Konsentrasi amoniak yang tinggi pada limbah cair tempe dapat menyebabkan lingkungan menjadi berbau tidak sedap. Selain menimbulkan bau yang tidak sedap, limbah cair industri tempe menyebabkan membahayakan lingkungan. Dengan nilai TDS dan TSS yang ditampilkan pada Tabel 2.1 menunjukkan bahwa nilai TDS dan TSS melampaui batas sehingga dapat menyebabkan makhluk hidup seperti ikan, zooplankton, dan sejenisnya karena dapat menyumbat insang [20]. Limbah cair industri tempe dapat menyebabkan eutrofikasi. Eutrofikasi adalah keadaan saat perairan mengandung terlalu banyak nutrient. Eutrofikasi dapat menyebabkan munculnya tumbuhan air seperti alga, fitoplankton, dan eceng gondong [17].

Tabel 2.1: Data Hasil Penelitian Limbah Cair Industri Tempe [18]

Parameter	Satuan	Baku Mutu Air Limbah	Limbah Cair dari Rebusan Kedelai (rata-rata)	Limbah Cair dari Rendaman Kedelai (rata-rata)
Suhu	Celcius	45	75	32
TDS	mg/L	5000	25.060	25.254
TSS	mg/L	500	4.012	4.551
pH	-	5-9	6	4
NH ₃ N	mg/L	20	16,5	26,7
NO ₃ N	mg/L	50	12,52	14,08
DO	mg/L	-	-	-
BOD	mg/L	300	1.302	31.380
COD	mg/L	600	4.188	35.398

*tercetak tebal berarti melampaui batas baku mutu

Keterangan

- TDS: *Total Dissolve Solid*
- TSS: *Total Suspended Solid*
- NH₃N: Nitrat
- NO₃N: Amoniak Bebas
- DO: *Dissolved Oxygen*
- BOD: *Biological Oxygen Demand*
- COD: *Chemical Oxygen Demand*

2.2 Fotokatalis

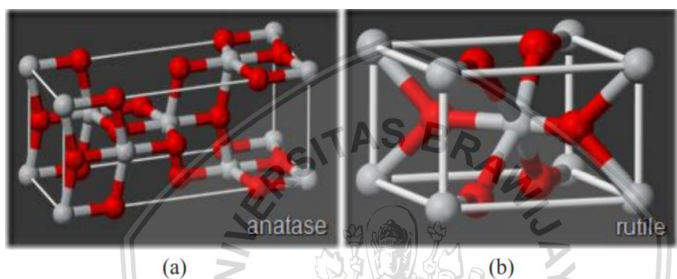
Fotokatalis adalah salah satu material semikonduktor yang dapat digunakan untuk mempercepat laju reaksi oksidasi atau reduksi melalui reaksi fotokimia [21]. Salah satu bahan fotokatalis yang bersifat semikonduktor adalah TiO_2 . Titanium dioksida (TiO_2) adalah salah satu jenis fotokatalis yang paling efektif karena tidak beracun, murah, memiliki aktivitas fotokatalis yang tinggi, berlimpah, memiliki stabilitas kimia pada interval pH yang besar (0 sampai 14), serta merupakan semikonduktor dengan energi *band gap* lebar. Aktivitas TiO_2 lebih tinggi dibandingkan semikonduktor CdS , SnO_2 , dan ZnO [22]. Pengaktifan fotokatalis dilakukan dengan menggunakan sinar sehingga terjadi reaksi pemecahan senyawa [23].

Jika sinar dengan panjang gelombang 100-400 nm dipancarkan menuju fotokatalis semikonduktor [24], maka elektron pada pita valensi akan bereksitasi menuju pita konduksi dan akan meninggalkan *hole* (h^+) pada pita valensi. *Hole* (h^+) akan berinteraksi dengan H_2O dan OH^- yang berada pada permukaan katalis untuk membentuk OH radikal (OH^\bullet) yang bersifat sebagai oksidator kuat. Adapun elektron (e^-) yg bereksitasi akan bereaksi dengan O_2 yang berada pada katalis membentuk radikal superoksida (O_2^\bullet) yang bersifat sebagai reduktor. Oksidator dan reduktor tersebut akan menyerang polutan organik dilingkungannya [25]. Ada beberapa jenis senyawa radikal ditemukan dengan perbedaan potensial saat menjadi oksidator. Jenis dan perbedaan potensial tersebut ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2: Jenis Senyawa Radikal dan Nilai Potensial [26]

Jenis Senyawa Radikal	Potensial (V)
Flourin (F)	2,87
Hidroksil (OH)	2,86
Hidrogen (H)	2.30
Atom Oksigen (O)	2,42
Molekul Ozon (O_3)	2,07
Hidrogen Peroksida	1,78
Klorin (Cl)	1,36
Klorin Dioksida (ClO_2)	1,27
Molekul Oksigen (O_2)	1,23

Struktur TiO_2 di alam ditemukan dalam beberapa struktur kristal seperti anatase, rutil, dan brookit. Rutil adalah fasa keseimbangan semua suhu, sedangkan anatase dan brookit adalah fasa metastabil yang dapat diubah menjadi rutil dengan proses pemanasan [27]. Struktur anatase lebih aktif dibanding struktur rutil pada proses fotokatalis karena perbedaan letak distorsi struktur oktahedron. Anatase memiliki distorsi yang lebih besar sehingga strukturnya asimetris, berbeda dengan rutil yang struktur oktahedronnya sedikit distorsi orthorombik. Perbedaan struktur keduanya dapat dilihat pada Gambar 2.2 [28].



Gambar 2.2: Struktur TiO_2 a) anatase b) rutil [29]

Perbedaan struktur kristal ini menyebabkan perbedaan densitas dan struktur pita elektronik, yang terlihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3: Perbedaan Struktur Kristal Anatase dan Rutil [29]

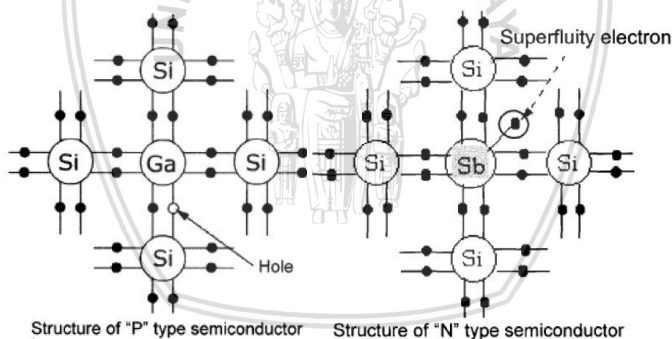
Faktor Perbedaan	Sistem Kristal	
	Anatase	Rutil
Energi celah/ E_g (eV)	3,2	3
Massa jenis/ ρ (g/cm ³)	3,894	4,25
Jarak Ti-Ti (Å)	3,97 dan 3,04	3,57 dan 2,96
Jarak Ti-O (Å)	1,934 dan 1,980	1,949 dan 1,980

2.3 Dopan N

Doping adalah proses memasukkan atom lain yang disebut dopan untuk memperbaiki sifat-sifat bahan sesuai kebutuhannya, salah satunya untuk memperoleh semikonduktor yang memiliki celah pita lebih rendah dari pada celah pita asalnya. Pergeseran pita serapan ke daerah sinar tampak dapat dilakukan melalui modifikasi fotokatalis

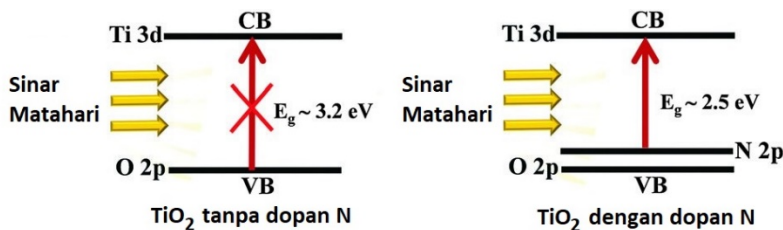
dengan melibatkan dopan atom lain dapat menggeser pita serapan ke daerah sinar tampak [8]. Dalam mengembangkan atom lain pada TiO_2 melalui pemuatan kation atau anion ke permukaan TiO_2 . Reaksi fotokatalitik dapat diasumsikan terjadi karena dengan adanya anion dan kation yang tersebar pada permukaan akan mempercepat proses pengangkutan elektron yang dihasilkan oleh fotoeksitasi ke sistem luar [30].

TiO_2 yang ditambahkan dopan N akan mensubstitusi atom O yang mengakibatkan perubahan semikonduktor TiO_2 berdasarkan muatannya. Semikonduktor memiliki dua tipe, yaitu tipe p (positif) dan tipe n (negatif). Proses pembentukan semikonduktor p adalah substitusi material yang memiliki elektron valensi lebih sedikit dengan material yang digantikan. Sedangkan proses pembentukan semikonduktor n adalah substitusi material yang memiliki elektron valensi lebih banyak dibanding material yang dibandingkan. Gambar 2.3 merupakan ilustrasi jenis semikonduktor [31]



Gambar 2.3: Semikonduktor Tipe P dan N [31]

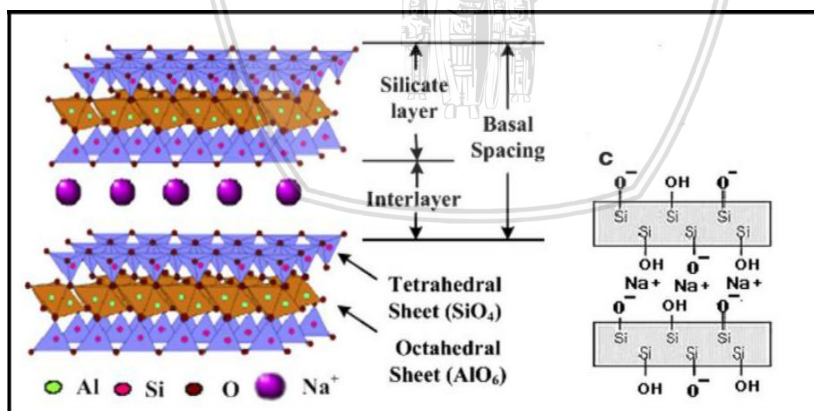
Penggabungan N ke dalam kisi dari TiO_2 akan menyebabkan pembentukan keadaan energi gap baru. Pita valensi N 2p akan berpindah tempat berada di atas pita valensi O 2p sehingga akan mengurangi jarak celah pita TiO_2 hingga 2,5 eV. Penurunan energi gap atau berkurangnya jarak celah pita akan menggeser pita serapan ke daerah panjang gelombang yang lebih besar sehingga akan mengarah ke aktivitas sinar tampak. Gambar 2.4 menunjukkan skema penurunan energi gap setelah adanya dopan N pada TiO_2 [10].



Gambar 2.4: Skema Penurunan Energi Gap Setelah Adanya Dopan N [10]

2.4 Pengembangan Bentonit

Bentonit adalah salah satu jenis lempung yang mempunyai kandungan utama mineral smektit, mineral kaolinit, mineral illit, mineral kristobalit, mineral kuarsa, mineral plagioklas dan beberapa mineral lainnya. Kadar mineral smektit (montmorillonit) yang dikandung sebesar 85-90% [32]. Bentonit memiliki dua jenis berdasarkan sifat fisiknya yaitu Na-Bentonit dan Ca-Bentonit. Struktur Na-bentonit dapat dilihat di Gambar 2.5. Kandungan Na^+ yang besar pada antar lampisnya menjadikan Na-Bentonit memiliki sifat mengembang dan akan tersuspensi bila didispersikan ke dalam air. [33].



Gambar 2.5: Struktur Na-bentonit [34]

Bentonit dapat digunakan sebagai penyangga katalis, sedangkan bentonit yang telah dimodifikasi dapat digunakan sebagai katalis. Penyerapan ion atau molekul pada permukaan adsorben disebut adsorpsi. Bentonit merupakan salah satu adsorbat yang dapat

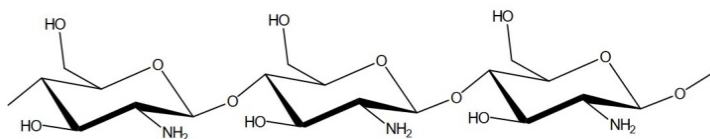
digunakan sebagai bahan adsorpsi karena memiliki kation-kation yang dapat ditukarkan. Adanya kation yang dapat dipertukarkan memungkinkan bentonit untuk memisahkan logam berat dari air atau senyawa organik kationik melalui mekanisme pertukaran ion. Namun kemampuan adsorpsi bentonit terbatas sehingga perlu diaktifkan dengan asam kuat untuk menghasilkan bentonit dengan kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi [35].

Berdasarkan penelitian dari Aldiantono [36] menunjukkan bagaimana untuk meningkatkan kinerja bentonit sebagai adsorben senyawa organik melalui penambahan adanya kation organik. Peningkatan adsorpsi bentonit dapat ditingkatkan dengan proses aktivasi secara kimia dengan menggunakan asam dan fisika dengan pemanasan di *furnace* [37].

2.5 Kitosan

Kitosan adalah senyawa biopolimer yang dimanfaatkan sebagai antibakteri karena kitosan memiliki gugus amina yang menjadikan kitosan bersifat polikationik dan lebih aktif, sehingga dapat berinteraksi dengan dinding sel bakteri yang mengandung gugus bermuatan negatif. Salah satu fungsi kitosan adalah sebagai adsorben logam berat seperti Pb, Fe, dan Cu [38].

Kitosan banyak digunakan sebagai adsorben logam berat dan zat warna karena adanya gugus amina ($-NH_2$) dan adanya gugus hidroksil ($-OH$) pada rantai polimer kitosan [39]. Kitosan merupakan material pengemban yang baik karena dapat menghilangkan berbagai limbah organik maupun anorganik. Kitosan juga memiliki sifat tidak beracun, anti bakteri dan *biodegradable* [40].

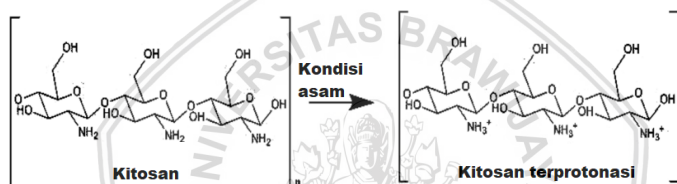


Gambar 2.6: Struktur Kitosan [41]

Kitosan mempunyai struktur yang disusun dari kelompok-kelompok amino yang mempunyai atom karbon yang spesifik [41]. Untuk mendapatkan kitosan (poli- β -(1,4)-D-glukosamin) dapat

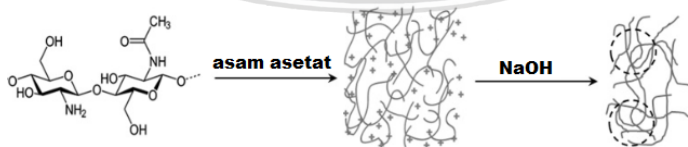
diperoleh dari proses deasetilasi dari kitin yang terdapat pada cangkang kepiting, kulit udang dan cangkang serangga. Reaktifitas kimia yang dimiliki oleh Kitosan disebabkan karena kitosan memiliki gugus asam amino dan gugus hidroksil [42]. Kitosan memiliki densitas muatan yang tinggi yaitu satu muatan per unit glukosamin sehingga muatan positif kitosan berasal dari gugus ($-NH_3$) [39].

Kitosan dapat larut dalam asam karena larutan asam akan menyebabkan gugus amina ($-NH_2$) bermuatan positif dengan menangkap ion H^+ menjadi ($-NH_3^+$) yang mampu berikatan kuat dengan ion negatif (anion) dan molekul makro seperti protein, lemak dan karbohidrat [43,44]. Reaksi kitosan dalam kondisi asam digambarkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7: Reaksi Kitosan pada Kondisi Asam Menyebabkan Gugus Amina Terprotonasi [44]

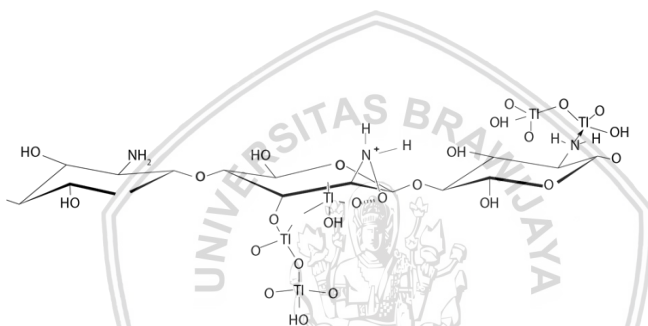
Sedangkan, basa seperti NaOH jika ditambahkan ke kitosan dapat menetralkan kitosan dan membentuk gumpalan atau padatan seperti gel. Sehingga penambahan basa akan menyebabkan kitosan tidak larut kembali [44].



Gambar 2.8: Reaksi Penambahan Kitosan dengan Asam dan Basa [45]

Ikatan hidrogen yang terbentuk berdasarkan interaksi antara kitosan dengan TiO_2 ditunjukkan pada Gambar 2.9. Terjadinya

pembentukan interaksi asam-basa Lewis dan ikatan hidrogen antara gugus-gugus fungsional pada kitosan dan zat lainnya yang dapat menstabilkan interaksi dari kitosan. Terdapat transmisi spektra pita tajam yang muncul pada nano komposit positif TiO_2 -kitosan yang menunjukkan bahwa kelompok hidroksil dari kitosan telah berinteraksi dengan titanium. Sehingga dapat disimpulkan bahwa terdapat ikatan hidrogen antara kitosan dengan TiO_2 [46]. Menurut Fajriati dkk [47] struktur TiO_2 -kitosan terbentuk dikarenakan terjadi interaksi secara hipotetik antara kitosan dan TiO_2 . Gambar struktur TiO_2 diilustrasikan pada Gambar 2.9



Gambar 2.9: Struktur TiO_2 -Kitosan [47]

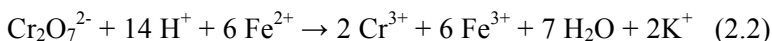
2.6 Chemical Oxygen Demand (COD)

Chemical Oxygen Demand (COD) salah satu metode untuk mengetahui jumlah polutan organik dalam limbah cair. COD didefinisikan sebagai jumlah ekuivalen oksigen yang digunakan dalam proses oksidasi senyawa organik oleh agen pengoksidasi seperti dikromat dan permanganat [48]. Metode yang digunakan untuk COD biasanya memanfaatkan dikromat dengan penambahan AgNO_3 dan H_2SO_4 serta Krom (Cr) dan Raksa (Hg) [49].

Reaksi yang terjadi pada saat COD terdapat pada persamaan 2.1.



Untuk menentukan sisa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dari reaksi dapat diketahui melalui titrasi dengan ferro amonium sulfat (FAS) dengan reaksi yang berlangsung seperti pada persamaan 2.2



Metode fotokatalitik adalah metode alternatif COD selain menggunakan metode titrasai dengan FAS [50] atau prinsip elektrokimia [51]. Menggunakan metode fotokatalitik dalam mengetahui jumlah polutan organik dalam limbah cair masih terbilang kurang efisien [52]. Prinsip elektrokimia dapat menggunakan beberapa jenis elektrode seperti Cu/CuO [53], elektrode modifikasi nano metode elektrokimia yang menggunakan beberapa jenis elektrode misalnya elektrode Cu/CuO [53], elektrode modifikasi nano-PbO₂ [51], elektrode tembaga [54], elektrode RhO₃/Ti [55], dan elektrode diamond boron *doped* [56] masih mengalami arus tidak stabil yang terjadi pada elektrode dan rendahnya kemampuan mengoksidasi. Pengukuran COD dengan metode elektrokimia masih dapat menyebabkan kembalinya polutan organik ke dalam limbah cair sehingga mengakibatkan rendahnya keakuratan data dan ketidakmampuan menghasilkan data sejenis (*poor reproducibility*) [57].

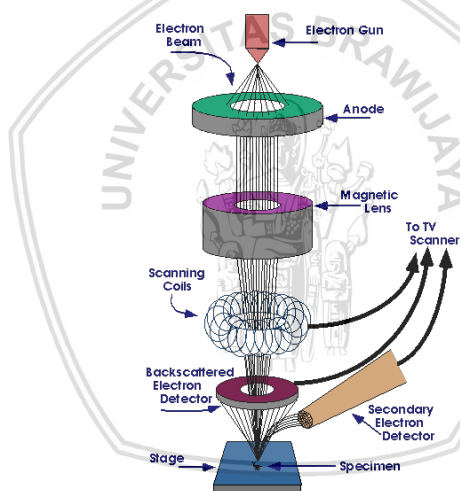
2.7 Particle Size Analyzer (PSA)

Particle Size Analyzer adalah instrumen yang memiliki prinsip dasar menggunakan metode *laser diffraction*. Prinsip dari *laser diffraction* adalah ketika partikel-partikel melewati berkas sinar laser dan cahaya dihamburkan oleh partikel-partikel tersebut dikumpulkan melebihi rentang sudut yang berhadapan langsung. Distribusi dari intensitas yang dihamburkan ini yang akan dianalisis oleh komputer sebagai hasil distribusi ukuran partikel [58].

Terdapat dua buah metode dalam pengukuran menggunakan antara lain metode basah dan kering. Metode basah, metode ini menggunakan media pendispersi untuk mendispersikan material uji. Sedangkan metode kering, merupakan metode yang memanfaatkan. Pengukuran partikel dengan menggunakan PSA biasanya menggunakan metode basah. Metode ini dinilai lebih akurat jika dibandingkan dengan metode kering ataupun pengukuran partikel dengan metode ayakan dan analisa gambar. Terutama untuk sampel-sampel dalam orde nanometer yang cenderung memiliki aglomerasi yang tinggi. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan ke dalam media sehingga partikel tidak saling aglomerasi. Dengan demikian, ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Selain itu hasil pengukuran ditampilkan dalam bentuk distribusi, sehingga hasil pengukuran dapat diasumsikan sudah menggambarkan keseluruhan kondisi sampel [58].

2.8 Scanning Electron Microscope (SEM)

Instrumen SEM merupakan alat yang digunakan untuk melihat permukaan suatu benda. Prinsip dari alat ini sama dengan mikroskop cahaya. Alat ini digunakan untuk menutupi kelemahan dari mikroskop cahaya. Alat ini dapat digunakan untuk melihat benda yang sangat kecil yaitu atom, sehingga dapat melihat morfologi permukaan dan struktur dari suatu molekul, polimer, ataupun logam [59]. Berdasarkan penelitian oleh Rahman *et al.*, [60] dalam sintesis suatu senyawa, alat SEM merupakan salah satu alat yang sering digunakan untuk karakterisasi. Berdasarkan hasil gambar SEM, dapat dilihat apakah reaktan-reaktan telah tercampur dan bereaksi atau masing-masing reaktan terkumpul membentuk gumpalan-gumpalan.



Gambar 2.10: Skema alat SEM [61].

Prinsip dasar dari SEM didasarkan atas sebuah peristiwa interaksi antara sinar elektron dengan spesimen padatan yang ditunjukkan melalui skema pada Gambar 2.10. Gambar atau foto yang dihasilkan oleh SEM memiliki penampilan tiga dimensi serta berguna dalam menentukan struktur permukaan dari sebuah sampel [61].



BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Brawijaya, Malang, pada bulan Februari sampai bulan Juli 2018.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain, gelas kimia 100 mL, gelas kimia 250 mL, gelas kimia 400 mL, pemanas, pengaduk magnet, aluminium *foil*, batang pengaduk, neraca digital (Mettler PE 300), gelas arloji, mortar, tanur, oven (*Fischer Scientific Isotemp*), sonikator 2210 (47 kHz), *Particle Size Analyzer*, ayakan 200 mesh, wadah plastik, labu ukur 100 mL, labu ukur 250 mL, pipet tetes, pipet volume 1 mL, pipet volume 10 mL, pipet volume 25 mL, pipet ukur 10 mL, gelas ukur 50 mL, oven, desikator, *syringe pump*, bola hisap, botol akuades, buret 50 mL, erlenmeyer 250 mL, kondensor, statif, klem, corong 6 cm, dan pH universal.

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini lain, limbah cair industri tempe, bentonit, H_2SO_4 98.08% (*Smart Lab*), TiO_2 , (*pharmacy grade*), etanol 96% (teknis), kitosan (*pharmacy grade*), urea (p.a), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*Merck*), FAS (*Merck*), merkuri (III) sulfat (*Merck*), indikator feroin (*Merck*), dan akuades.

3.3 Tahapan Penelitian

Tahap-tahap penelitian ini yaitu:

1. Preparasi limbah cair industri tempe
2. Preparasi bentonit dengan aktivasi asam
3. Impregnasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bentonit
4. Sintesis *beads* $\text{TiO}_2\text{-Bentonit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$
5. Uji fotodegradasi limbah cair industri tempe:
 - a) Pengaruh rasio massa fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-bentonit/kitosan}$ dan

- TiO₂-N-bentonit/kitosan dengan volume limbah cair industri tempe terhadap kemampuan degradasi
- b) Pengaruh lama penyinaran sinar UV terhadap kemampuan degradasi
6. Pengukuran nilai COD limbah cair industri tempe setelah fotodegradasi
7. Analisis Data

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi Limbah cair industri tempe

Limbah cair tempe yang digunakan sebagai sampel adalah limbah rebusan kedelai yang diambil sebelum dibuang ke perairan. Setiap pengukuran nilai COD limbah menggunakan limbah baru yang diambil dari *home industry* di daerah Sanan, Kota Malang, Jawa Timur. Limbah rebusan berwarna kuning keruh. pH limbah adalah 4 yang diukur dengan pH universal. Sebelum limbah digunakan, disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan endapan. Filtrat diperoleh berupa cairan berwarna coklat muda yang selanjutnya digunakan untuk pengukuran nilai COD.

3.4.2 Preparasi Bentonit Alam dengan Aktivasi Asam

Bentonit digerus dengan mortar porselin dan diayak dengan ayakan ukuran 200 mesh. Padatan bentonit yang lolos pada ayakan 200 mesh inilah yang digunakan untuk penelitian selanjutnya. Bentonit hasil preparasi ditimbang sebanyak 50 g, direndam dengan 500 mL H₂SO₄ 0,8 M dalam gelas kimia 1000 mL dan ditutup menggunakan aluminium foil, kemudian dikocok dengan kecepatan 9 rpm selama 3 jam. Sampel hasil perendaman dicuci dengan akuades hingga bebas SO₄²⁻. Hal ini dapat diketahui dengan pH universal yang menunjukkan pH sesuai dengan akuades. Sampel dikeringkan dalam oven dengan temperatur 110 °C selama 2 jam dan disedikator kemudian dikalsinasi 5 jam dengan temperatur 500°C.

3.4.3 Sintesis Fotokatalis TiO₂-N

Sintesis TiO₂-N dilakukan dengan cara menggunakan perbandingan massa TiO₂:Urea (10:1 b/b) yaitu dengan cara mencampurkan 2,4 g TiO₂ dengan 0,24 g urea dan 5 mL akuademineralisasi dalam erlenmeyer. Suspensi kemudian disonikasi

selama 30 menit dan selanjutnya dipanaskan di atas pemanas *hot plate* hingga akuademineralisasi menguap. Suspensi kemudian dipindahkan ke dalam oven pada suhu 110°C hingga kering dan dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam.

3.4.4 Preparasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ Terimpregnasi pada Bentonit

Pembuatan TiO_2 menggunakan massa 1,8 g dan Pembuatan $\text{TiO}_2\text{-N}$ menggunakan masa 1,5 g yang masing-masing dicampurkan dengan 3 g bentonit teraktivasi. Campuran yang diperoleh ditambah dengan 10 mL etanol 96% dalam gelas beaker 50 mL yang kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam. $\text{TiO}_2\text{-Bentonit}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit}$ yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C hingga kering dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam.

3.4.5 Sintesis *Beads* $\text{TiO}_2\text{-Bentonit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$

Sintesis *beads* $\text{TiO}_2\text{-bentonit/kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit/kitosan}$ dilakukan dengan cara menambahkan kitosan. Kitosan sebanyak 0,25 g dicampurkan dengan asam asetat 1% sebanyak 9 mL pada gelas kimia 50 mL, kemudian diaduk selama 30 menit menggunakan pengaduk magnet. Kemudian ditambahkan $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ atau $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ hasil preparasi sebanyak 2,5 g, kemudian dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit. Suspensi yang diperoleh dimasukkan ke dalam *syringe pumpe* dengan dan ditetaskan dengan kecepatan 50 mL/H ke dalam gelas kimia berisi NaOH 0,4 M, kemudian dibilas dengan akuades hingga pH netral dan dikeringkan dalam oven hingga kering. *Beads* yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk mendegradasi limbah cair industri tempe.

3.4.6 Uji Fotodegradasi pada Limbah cair industri tempe

3.4.6.1 Uji pengaruh Rasio Fotokatalis dengan Limbah

Uji fotodegradasi limbah dilakukan dengan menggunakan limbah cair industri tempe yang diambil dari *home industry* di daerah Sanan, Kota Malang, Jawa Timur. Limbah rebusan kedelai industri tempe disaring menggunakan kertas saring Whattmann nomor 42.

Filtrat yang diperoleh kemudian diukur pH dengan menggunakan kertas pH universal dan diukur nilai COD agar diketahui nilai COD awal sebelum dilakukan fotodegradasi. Disiapkan empat gelas kaca untuk fotokatalis TiO_2 -Bentonit/Kitosan dan empat gelas kaca untuk fotokatalis TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan. Rasio massa fotokatalis dan volume limbah ditunjukkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1: Perbandingan Rasio Fotokatalis dengan Limbah

Volume Limbah cair industri tempe (mL)	Massa Fotokatalis (mg)
25	50
25	75
25	100
25	150

Kemudian setiap gelas limbah diberi label dan diletakkan ditempat yang terpapar sinar UV langsung selama 4 jam. Limbah cair industri tempe sebelum dan setelah dilakukan penyinaran selanjutnya dilakukan analisa COD untuk mengetahui kemampuan fotokatalis untuk mendegradasi limbah cair industri tempe. Rasio optimum pada fotokatalis selanjutnya digunakan untuk uji pengaruh lama penyinaran.

3.4.6.2 Uji pengaruh Lama Penyinaran

Uji pengaruh lama penyinaran dilakukan dengan menggunakan fotokatalis TiO_2 -bentonit/kitosan dan TiO_2 -N-bentonit/kitosan pada rasio yang optimum untuk mendegradasi limbah cair tempe. Limbah cair tempe ditambah dengan TiO_2 -bentonit/kitosan dan TiO_2 -N-bentonit/kitosan dengan rasio yang optimum dilakukan penyinaran dengan variasi waktu 2, 3, 5 dan 7 jam. Penyinaran dilakukan menggunakan sinar UV dengan panjang gelombang 352. Limbah cair industri tempe yang telah dilakukan penyinaran diambil dan dilakukan analisa COD.

3.4.6.3 Analisis Kadar COD Limbah

Limbah cair industri tempe (yang sudah disinari dengan sinar UV) dengan pengenceran 2 mL dalam 250 mL dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan HgSO_4 0.5 g dan 5 mL H_2SO_4 pekat. Setelah dingin, larutan ditambahkan dengan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25 mL dan dimasukkan batu didih. Erlenmeyer yang sudah berisi campuran

kemudian dirangkai dengan refluks terbuka dan kondensor yang dialiri air. Ke dalam erlenmeyer, ditambahkan H_2SO_4 pekat sebanyak 3,5 mL melalui lubang kondensor. Larutan tersebut direfluks selama 1 jam dengan temperature 265°C . Larutan hasil refluks ditunggu hingga dingin dan ditambahkan dengan 5 tetes indikator Ferroin. Dititiasi larutan menggunakan FAS dan dicatat volume titrasinya. Perhitungan COD menggunakan rumus pada Persamaan (3.1).

$$\text{COD (mg/L)} = \frac{(b - a) \times N \times 8 \times 1000}{S} \quad (3.1)$$

Keterangan:

b = Volume FAS yang dibutuhkan untuk titrasi blanko (mL)

a = Volume FAS yang dibutuhkan untuk titrasi sampel (mL)

N = Normalitas FAS yang digunakan (N)

S = Volume sampel yang digunakan (mL)

8000 = mili ekivalen oksigen.

3.4.7 Analisis Data

Analisis data digunakan untuk mengetahui presentasi Degradasi Limbah adalah pada Persamaan (3.2).

Keterangan:

C_0 = Nilai COD sebelum penyinaran

C_1 = Nilai COD setelah penyinaran



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi dan Aktivasi Bentonit Alam

Preparasi bentonit alam dilakukan dengan cara mencuci bentonit yang telah dihaluskan. Penghalusan dengan mortar porselin dan pengayakan pada bentonit 200 *mesh* sehingga diperoleh bentonit dengan ukuran partikel yang seragam yaitu ≥ 200 *mesh* serta luas permukaan yang lebih besar [62]. Penghalusan bentonit bertujuan untuk memperluas luas permukaan bentonit dan untuk meningkatkan sisi aktif bentonit. Hasil dari bentonit yang dihaluskan diaktivasi menggunakan H_2SO_4 0,8 M dalam gelas kimia 1000 mL. Kemudian diaduk dengan pengaduk magnet. Pengaduk magnet digunakan untuk meratakan dan mempercepat proses pelarutan pengotor yang bersifat polar dan membuka pori-pori bentonit. Aktivasi dengan H_2SO_4 0,8 M dilakukan untuk menghilangkan material pengotor bentonit yang larut dalam akuades seperti logam alkali Na, Mg, Fe, dan Ca [62]. Proses aktivasi dengan asam melalui dekarbonisasi antara ion H^+ dengan ion-ion K^+ , Na^+ , dan Ca^{2+} yang menyebabkan bertambahnya luas permukaan bentonit dan meningkatkan daya serapan bentonit terhadap zat organik serta mengaktifkan sisi aktifnya [62]. Bentonit yang diaktivasi dengan H_2SO_4 memiliki perbedaan daya aktivasi dengan bentonit yang tidak teraktivasi [63].

Pencucian bentonit dilakukan dengan menggunakan akuades, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet untuk mempercepat proses pelarutan pengotor yang larut dengan akuades dan membuka pori-pori bentonit [63]. Bentonit yang sudah dicuci kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven pada temperatur 110°C untuk menghilangkan kandungan H_2O dalam bentonit.

4.2 Preparasi Limbah cair industri tempe

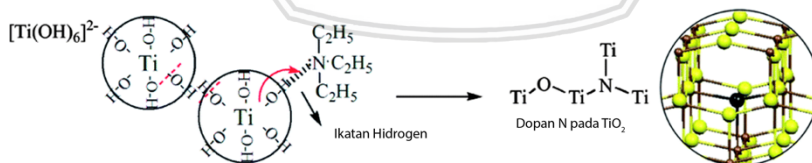
Sebelum Limbah cair industri tempe yang digunakan adalah limbah yang diambil setelah dilakukan perebusan kedelai. Limbah yang digunakan diambil dari *home industry* di daerah Sanan, Kota Malang, Jawa Timur. Limbah rebusan memiliki sifat fisik berwarna kuning keruh dengan pH limbah adalah 4 yang diukur menggunakan pH universal. Preparasi limbah cair industri tempe dilakukan dengan cara penyaringan menggunakan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan endapan. Setelah didapatkan filtrat dari limbah cair industri tempe dilakukan penetralan dengan penambahan NaOH 0,6 M.

Tujuan dari penambahan NaOH adalah untuk menghilangkan pengotor yang berada di dalam filtrat. Filtrat yang diperoleh digunakan untuk pengukuran nilai COD.

4.3 Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$

Sintesis fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan metode sonikasi. Sintesis fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ menggunakan $\text{TiO}_2\text{:Urea}$ dengan perbandingan masa (10:1 b/b). Metode sonikasi digunakan untuk memperkecil ukuran partikel. Pada saat proses sonikasi terjadi substitusi atom N dari urea dengan menggantikan atom O pada TiO_2 . Penambahan dopan N pada TiO_2 bertujuan untuk menggeser pita serapan ke daerah sinar tampak karena TiO_2 bekerja efektif pada sinar UV, sehingga penambahan dopan N diharapkan dapat memaksimalkan kerja fotokatalis pada daerah sinar tampak atau sinar matahari [14]. Berdasarkan Hu dkk [64] penambahan atom N tidak merubah struktur kristal dari TiO_2 . Setelah didapatkan campuran $\text{TiO}_2\text{-N}$, diberikan perlakuan kalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam untuk menghilangkan molekul-molekul air dan pengotor organik yang masih terdapat dalam campuran $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan menstabilkan ikatan $\text{TiO}_2\text{-N}$ sehingga lebih kuat [64].

Sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ terjadi dengan cara substitusi atom N menggantikan atom O dari TiO_2 . Penelitian Hu dkk [64] pada Gambar 4.1 menunjukan skema yang diusulkan pada reaksi sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$. Hu dkk [64] juga menyebutkan bahwa penambahan atom N tidak mengubah struktur kristal dari TiO_2 . Atom N dapat menggantikan atom O pada TiO_2 dengan cara substitusi.



Gambar 4.1: Reaksi sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dengan substitusi atom N [64]

4.4 Impregnasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Bentonit

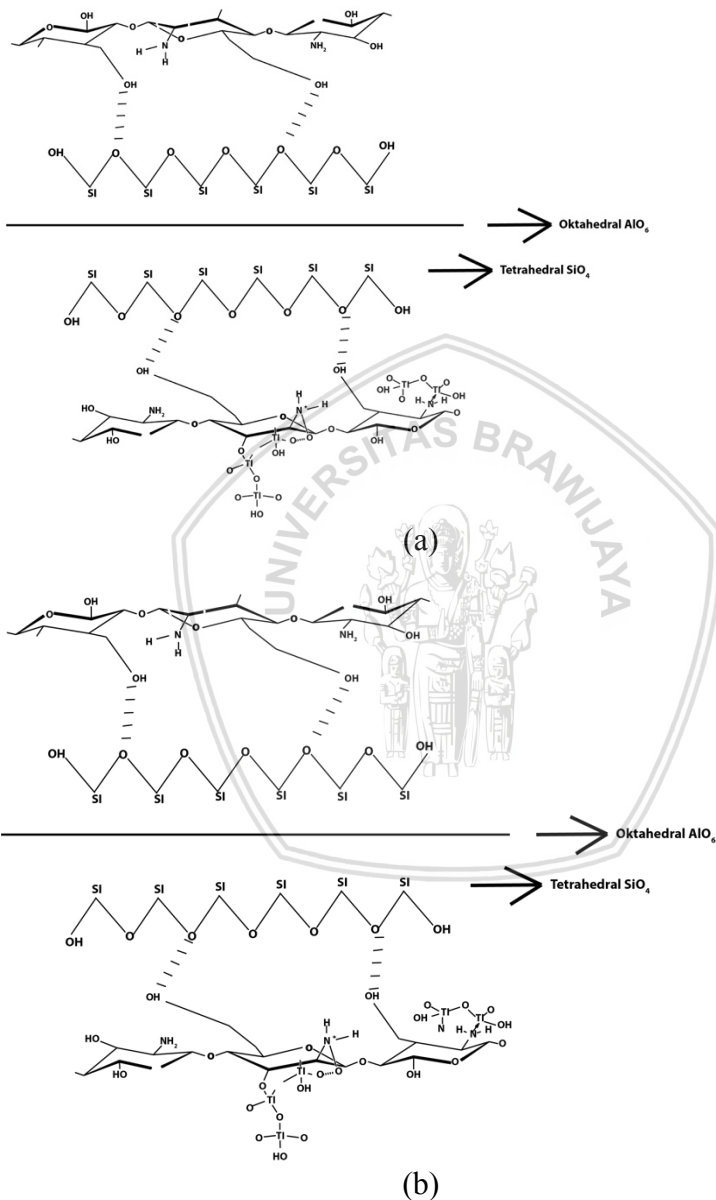
Bentonit yang telah teraktivasi dicampurkan dengan TiO_2 dengan komposisi 1,8 g/g bentonit dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ dengan komposisi 1,5 g/g bentonit. Selanjutnya ditambahkan 10 mL etanol 96% untuk membantu proses impregnasi karena adanya proses *swelling* pada

daerah *interlayer* dalam pelarut. Setelah ditambahkan 10 mL etanol 96% diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam dan dikalsinasi pada suhu 500°C. Pada suhu mencapai fasa antase terbaik pada katalis [65]. Impregnasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bentonit dilakukan untuk mendapatkan fotokatalis dengan kemampuan ganda yaitu adsorpsi dan katalis dalam proses fotodegradasi zat organik dalam limbah cair industri tempe. Proses impregnasi terjadi melalui penyisipan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke daerah *interlayer* pada bentonit [66].

4.5 Sintesis *Beads* Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Bentonit}$ /Kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit}$ /Kitosan

Disiapkan dua gelas kimia 50 mL sebagai wadah pembuatan *beads* fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$. $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ diambil sebanyak 2,5 g dan dicampur dengan gel kitosan yang dibuat dengan melarutkan 0,25 g kitosan kedalam 9 mL asam asetat 1% dan diaduk selama 30 menit. Asam asetat 1% digunakan untuk sebagai pelarut kitosan karena kitosan dapat larut dalam asam dan dapat membentuk gel seperti yang digambarkan pada Gambar 2.7 [44]. Pencampuran $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ gel kitosan diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit. Penambahan asam akan menyebabkan kitosan terprotonasi, sehingga larut dalam suasana asam [45].

Pencampuran antara $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ dan gel kitosan ditampung kedalam *syringe pump* dan ditetaskan ke dalam gelas yang berisi NaOH 0,4 M sehingga membentuk *beads* $\text{TiO}_2\text{-bentonit/kitosan}$ dan *beads* $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit/kitosan}$. Sehingga penambahan basa akan menyebabkan kitosan tidak larut kembali [45]. Gel yang dihasilkan ditampung kedalam *syringe pump* dan ditetaskan ke dalam gelas yang berisi NaOH 0,4 M sehingga membentuk *beads* $\text{TiO}_2\text{-bentonit/kitosan}$ dan *beads* $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit/kitosan}$.

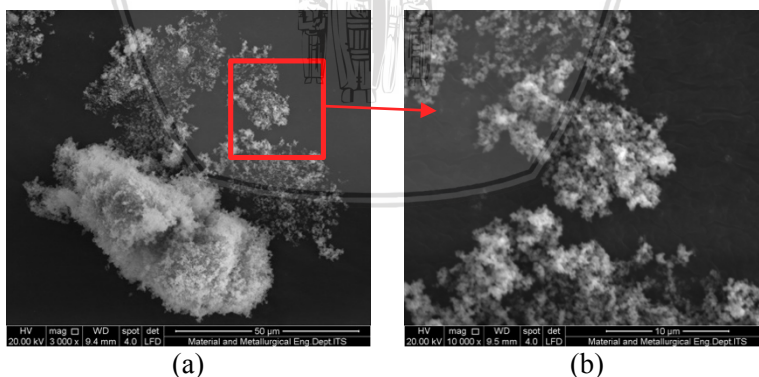


Gambar 4.2: Ilustrasi Struktur TiO_2 -bentonit/kitosan (a) dan TiO_2 -N-bentonit/kitosan (b) [34,47,64]

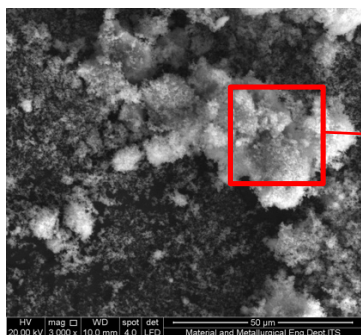
Pembentukan gel kitosan terjadi ketika jaringan tiga dimensi antara molekul kitosan yang terentang terbentuk pada seluruh volume gel yang terbentuk dengan menangkap sejumlah air di dalamnya. Jaringan yang terbentuk dan berinteraksi mengikat seluruh gel menentukan kekuatan, stabilitas, dan tekstur gel [67]. Saat sintesis *beads* fotokatalis TiO_2 -bentonit/kitosan dan TiO_2 -N-bentonit/kitosan terjadi interaksi secara hipotetik antara kitosan dan TiO_2 yang diilustrasikan di Gambar 2.9 [47]. Hasil sintesis TiO_2 -bentonit/kitosan dan TiO_2 -N-bentonit/kitosan diilustrasikan pada Gambar 4.2.

4.6 Karakterisasi Menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*)

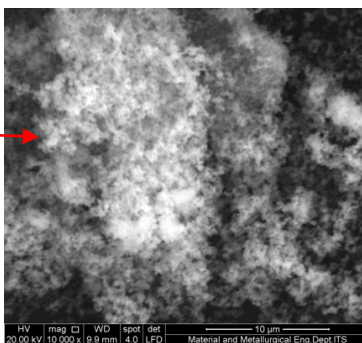
Karakterisasi menggunakan SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi dari sampel yang digunakan [56]. Sampel yang digunakan adalah TiO_2 , TiO_2 -N, TiO_2 -bentonit, dan TiO_2 -N-bentonit. Karakterisasi menggunakan SEM dilakukan dengan dua jenis perbesaran, yang pertama perbesaran 3000 kali dan yang kedua 10000 kali. Hasil karakterisasi SEM TiO_2 , TiO_2 -N, TiO_2 -bentonit, dan TiO_2 -N-bentonit ditunjukkan berturut-turut pada Gambar 4.3; Gambar 4.4; Gambar 4.5; dan Gambar 4.6.



Gambar 4.3: Hasil karakterisasi SEM TiO_2 Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b)

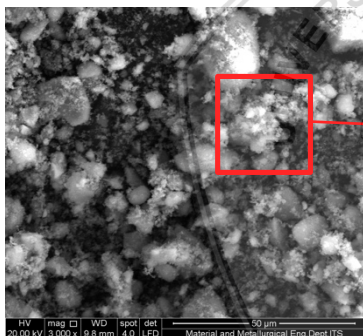


(a)

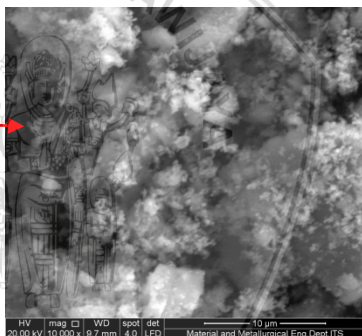


(b)

Gambar 4.4: Hasil karakterisasi SEM $\text{TiO}_2\text{-N}$ Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b)

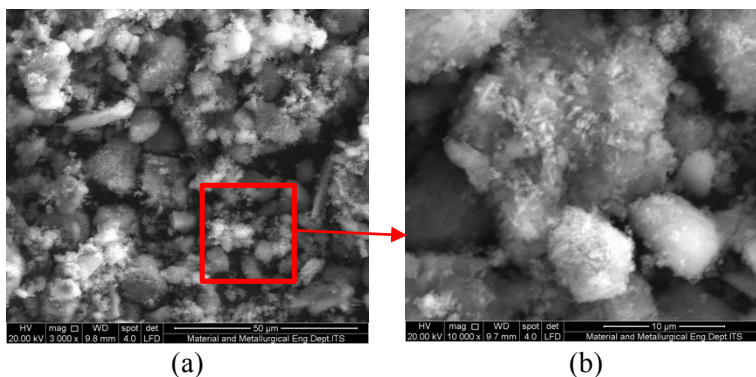


(a)



(b)

Gambar 4.5: Hasil Karakterisasi SEM $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b),



Gambar 4.6: Hasil Karakterisasi SEM $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ Perbesaran 3000x (a) dan Perbesaran 10000x (b).

Berdasarkan hasil karakterisasi menggunakan SEM dapat menunjukkan perbedaan morfologi setiap sampel. Hasil menunjukkan dengan perbedaan substansi dalam senyawa menyebabkan perbedaan morfologi. Perbesaran dilakukan menggunakan dua jenis perbesaran untuk melihat morfologi dari sampel untuk membandingkan dengan pembesaran 3000 kali dan 10000 kali. Perbedaan terlihat jelas antar senyawa yang ditunjukkan pada perbesaran 10000 kali. Hasil karakterisasi menggunakan SEM mengindikasikan adanya sampel yang masih menggumpal dan belum merata kecuali hasil dari karakterisasi TiO_2 . Penggumpalan disebabkan pengadukan yang kurang lama dan waktu pendiaman hanya sebentar yang mempengaruhi morfologi dari sampel yang disintesis [68].

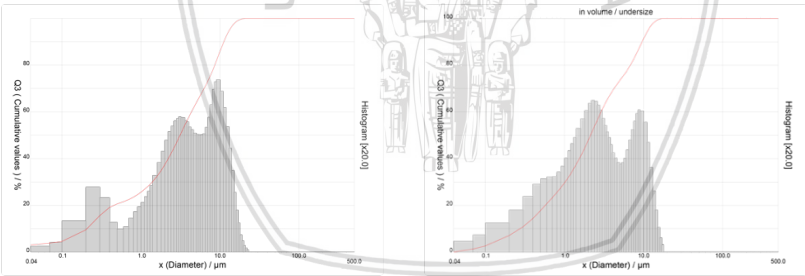
4.7 Karakterisasi Menggunakan PSA (*Particular Size Analyzer*)

Karakterisasi menggunakan PSA dilakukan untuk mengetahui distribusi populasi (pendaran diameter butir TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$, dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$) dalam tiga keadaan kelimpahan; 10,50 dan 90 persen distribusi. Berdasarkan Tabel 4.1 ditunjukkan hasil distribusi populasi dari sampel yang diujikan. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ memiliki ukuran partikel yang paling besar dibandingkan dengan sampel yang lain. Hal ini disebabkan oleh jumlah komponen yang terkandung dalam sampel $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$.

Tabel 4.1: Hasil Karakterisasi PSA

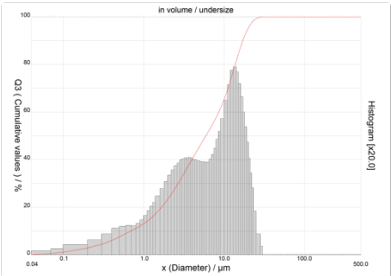
Sampel	Ukuran Partikel		
	Kelimpahan 10%	Kelimpahan 50%	Kelimpahan 90%
TiO ₂	0,21 µm	3,12 µm	11,18 µm
TiO ₂ -N	0,27 µm	2,14 µm	9,57 µm
TiO ₂ -Bentonit	0,69 µm	5,94 µm	17,15 µm
TiO ₂ -N-Bentonit	1,78 µm	284,78 µm	453,20 µm

Berdasarkan literatur [69] ukuran partikel dari TiO₂ adalah 42,72 µm. Namun hasil ukuran partikel yang didapat dari TiO₂ adalah 11,18 µm. Perbedaan hasil yang terjadi karena perbedaan jenis TiO₂. TiO₂ yang digunakan adalah TiO₂ fasa anatase. TiO₂ fasa anatase memiliki ukuran yang lebih kecil daripada TiO₂ fasa rutil [8]. Hasil karakterisasi membuktikan bahwa TiO₂ yang digunakan adalah TiO₂ fasa anatase karena memiliki ukuran partikel yang lebih kecil daripada TiO₂ fasa rutil. Perbedaan TiO₂ fasa anatase dan TiO₂ dapat dilihat dari Tabel 2.3 [29].

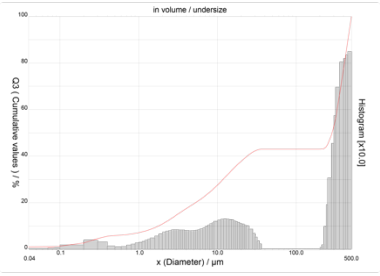


(a)

(b)



(c)



(d)

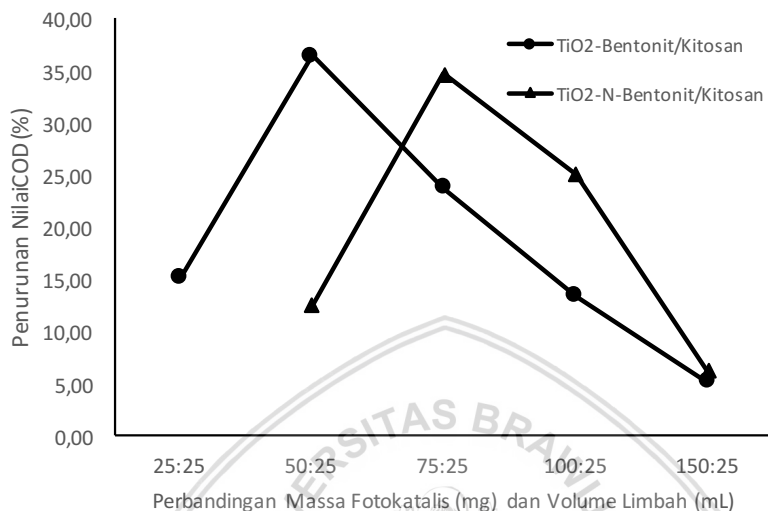
Gambar 4.7: Hasil karakterisasi PSA TiO_2 (a), $\text{TiO}_2\text{-N}$ (b), $\text{TiO}_2\text{-Bentonit}$ (c), dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit}$ (d)

Pola SEM jika dikorelasikan dengan pola PSA dapat memberikan informasi bahwa efek teremban bentonit dalam memodifikasi morfologi, terjadi perluasan distribusi ukuran partikel. Hasil dari karakterisasi PSA dapat dilihat di Gambar 4.6. Dengan penambahan bentonit dalam sampel cenderung memperbesar ukuran partikel, sedangkan tanpa bentonit distribusi terjadi sebagian pada rentang $9,57\ \mu\text{m}$ - $11,18\ \mu\text{m}$ dengan keadaan 90 persen distribusi. Ukuran partikel dari $\text{TiO}_2\text{-N}$ lebih kecil dikarenakan saat sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ diberikan perlakuan sonikasi. Sampel $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ /kitosan memiliki ukuran yang lebih besar walaupun telah diberikan perlakuan sonikasi. Metode sonikasi menyebabkan ukuran partikel menjadi lebih kecil namun memperluas luas permukaan [70].

4.8 Pengaruh Rasio Massa Fotokatalis dengan Volume Limbah terhadap Degradasi Limbah Cair Industri Tempe

Uji pengaruh rasio massa fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ /kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ /kitosan dengan volume limbah cair industri tempe dilakukan untuk mengetahui rasio optimum dalam mendegradasi limbah cair industri tempe. Uji pengaruh rasio $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ /kitosan dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ /kitosan dilakukan dengan menggunakan sinar UV. Rasio massa fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ /kitosan dengan volume limbah cair industri tempe adalah 1:1 (25 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe); 2:1 (50 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe); 3:1 (75 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe); 4:1 (100 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe); dan 6:1 (150 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe). Untuk rasio massa fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ /kitosan dengan volume limbah cair tempe adalah 2:1 (50 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe); 3:1 (75 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe); 4:1 (100 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe); dan 6:1 (150 mg fotokatalis : 25 mL limbah cair industri tempe). Disinari dengan sinar UV selama 5 jam. Hasil dari degradasi pengaruh rasio kemudian diukur nilai COD-nya dengan analisis COD, dilakukan secara duplo. Penyinaran dilakukan dengan menggunakan sinar UV selama 5 jam, dimulai pada pukul 10.00-15.00 WIB. Grafik penurunan nilai COD limbah cair industri tempe menggunakan sinar

UV dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8: Grafik Hubungan Perbandingan Massa Fotokatalis TiO₂-Bentonit/Kitosan dan TiO₂-N-Bentonit/Kitosan dengan Volume Limbah Cair Industri Tempe dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.

Persen degradasi optimum pada sinar UV menunjukkan Perbandingan 50:25 (mg:mL) massa fotokatalis TiO₂-bentonit/kitosan dengan volume limbah cair industri tempe mencapai kemampuan menurunkan nilai COD sebesar 36,5% dan perbandingan 75:25 (mg:mL) massa fotokatalis TiO₂-N-bentonit/kitosan dengan volume limbah cair industri tempe mencapai kemampuan menurunkan nilai COD sebesar 34,7%. TiO₂-bentonit/kitosan memiliki kemampuan degradasi yang lebih baik dibandingkan TiO₂-N-bentonit/kitosan karena faktor penyinaran [71].

Fotokatalis TiO₂-N-bentonit/kitosan dapat mendegradasi lebih optimal jika diberikan perlakuan penyinaran dengan sinar matahari karena dengan terembannya atom N pada TiO₂-N-bentonit/kitosan akan menyebabkan penurunan energi *band gap* atau berkurangnya jarak celah pita yang akan menggeser pita serapan ke daerah panjang gelombang yang lebih panjang[71]. Pita serapan di daerah panjang gelombang yang lebih besar akan mengarah ke aktivitas sinar tampak [10]. Penelitian dari Widi dkk [72] melakukan

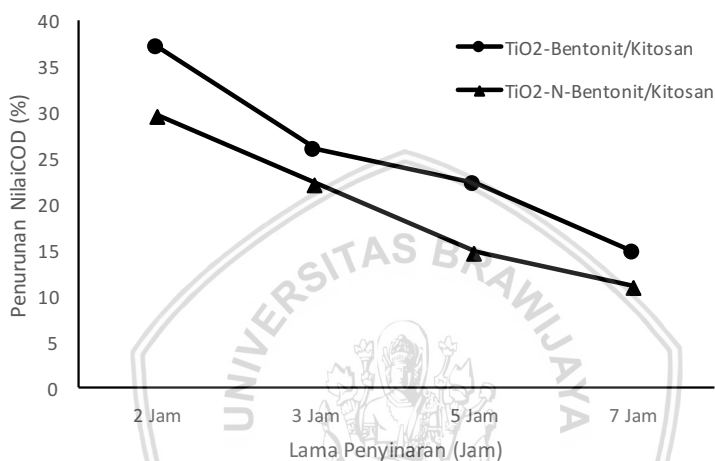
penentuan rasio optimum antara massa fotokatalis dengan volume limbah. Perbandingan rasio yang digunakan adalah 1:1 dan 2:1. Berdasarkan penelitian tentang perbandingan rasio material TiO_2 dan limbah antara yang dilakukan oleh Widi dkk [72] menunjukan perbandingan 2:1 lebih optimum dibandingkan perbandingan 1:1 karena pada perbandingan 1:1 persebaran katalis terdistribusi tidak merata. Sehingga rasio fotokatalis dan limbah yang memberikan hasil yang lebih optimum ialah rasio 2:1. Penambahan jumlah katalis yang cukup banyak pada limbah dapat menyebabkan penurunan luas permukaan aktif katalis akibat bidang kontak polutan organik dengan katalis berkurang [73].

Hasil optimum dari uji pengaruh rasio massa fotokatalis TiO_2 -N-bentonit/kitosan dengan volume limbah cair industri tempe adalah perbandingan 75:25 (mg:mL) dengan rasio 3:1. Berbeda dengan rasio fotokatalis optimum dari TiO_2 -bentonit/kitosan disebabkan karena adanya dopan yang terlempar dalam fotokatalis TiO_2 -N-bentonit/kitosan. Hasil yang berbeda dimungkinkan karena adanya N dalam fotokatalis. Adanya dopan N yang terlempar dalam fotokatalis menyebabkan lebih banyak massa fotokatalis yang dibutuhkan untuk mencapai keadaan optimum, dikarenakan dapat menghambat rekombinasi elektron dan *hole*[25]. Hasil dari penentuan rasio optimum menggunakan fotokatalis TiO_2 -bentonit/kitosan dan TiO_2 -N-bentonit/kitosan menunjukan semakin banyak adanya fotokatalis akan cenderung mengalami penurunan kemampuan degradasi limbah. Menurut Thato *et al* [74] peningkatan dosis katalis dapat meningkatkan jumlah foton yang diserap oleh katalis, dimana keadaan ini dapat meningkatkan generasi elektron, hole, dan radikal hidroksil, namun dosis yang berlebihan akan mengakibatkan aktivitas fotokatalitik menurun akibat terjadinya kekeruhan (*turbidity increased*) sehingga terjadi pembatasan terhadap penetrasi cahaya dan mempengaruhi proses dispersi cahaya.

4.9 Pengaruh Lama Penyinaran Optimum

Lama penyinaran menggunakan hasil pengukuran rasio terbaik, yaitu perbandingan 50:25 (mg:mL) massa fotokatalis TiO_2 -bentonit/kitosan dengan volume limbah cair industri tempe dengan rasio 2:1 dan perbandingan 75:25 (mg:mL) massa fotokatalis TiO_2 -N-bentonit/kitosan dengan volume limbah cair industri tempe dengan. Delapan buah gelas kaca 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL limbah cair industri tempe. Ditambahkan empat fotokatalis TiO_2 -

bentonit/kitosan dalam gelas beker tersebut ditambahkan sebanyak 0,05 g tiap gelasny dan empat fotokatalis TiO_2 -bentonit/kitosan dalam gelas beker tersebut ditambahkan sebanyak 0,075 g tiap gelasny, lalu dilakukan penyinaran menggunakan sinar UV selama jam ke-2, 3, 5 dan 7. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan secara duplo.



Gambar 4.9: Grafik Hubungan Lama Penyinaran Menggunakan Sinar UV dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.9 lama penyinaran mempengaruhi penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe. Fotokatalis TiO_2 -bentonit/kitosan menurunkan nilai COD optimum pada jam ke-2 dengan nilai penurunan COD sebesar 37,04% kemudian kemampuan degradasi limbah menurun pada jam ke-3 sebesar 25,93%, jam ke-5 sebesar 22,22%, dan jam ke-7 sebesar 14,81% dan fotokatalis TiO_2 -N-bentonit/kitosan menurunkan nilai COD optimum pada jam ke-2 dengan nilai penurunan COD sebesar 29,63% kemudian kemampuan menurunkan nilai COD menurun pada jam ke-3 sebesar 22,22%, jam ke-5 sebesar 14,81%, dan jam ke-7 sebesar 11,11%.

Berdasarkan data hasil penelitian yang didapat menunjukkan bahwa semakin lama penyinaran terhadap limbah menyebabkan penurunan kemampuan degradasi fotokatalis terhadap limbah. Menurut Aprilita dkk [5] menyebutkan bahwa lama penyinaran

dengan sinar UV dalam proses fotodegradasi menggambarkan lama interaksi antara fotokatalis TiO_2 dengan sinar UV ($h\nu$) dan interaksi OH radikal dengan limbah. Semakin lama waktu penyinaran akan menyebabkan semakin banyaknya energi foton yang diserap oleh fotokatalis, sehingga spesie $h\nu^+$ atau OH radikal yang terbentuk pada permukaan fotokatalis semakin banyak dan interaksi fotokatalis dengan limbah semakin lama akan semakin meningkatkan efektivitas fotodegradasi limbah. Namun setelah waktu penyinaran selama 2 jam tidak terjadi lagi kenaikan efektivitas fotodegradasi limbah karena aktivitas fotokatalis sudah mencapai maksimal sehingga tidak mampu mendegradasi limbah lebih banyak lagi. Penyinaran yang semakin lama akan menurunkan nilai kemampuan degradasi (%) fotokatalis terhadap limbah cair industri tempe karena jenuhnya sisi aktif pada fotokatalis[75].





BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Hasil karakterisasi PSA menunjukkan ukuran TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$, dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ pada keadaan perbesaran 90 % berturut-turut adalah 11.18 μm , 9.57 μm , 17.15 μm , 453.20 μm . Hasil karakterisasi SEM menunjukkan morfologi dari TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$, dan $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$.
2. Perbandingan massa fotokatalis dengan volume limbah cair berturut-turut adalah 25:25; 50:25; 75:25; 100:25; dan 150:25 (mg:mL) untuk fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ /kitosan dengan kemampuan optimum pada perbandingan 50:25 (mg:mL) dengan penurunan nilai COD sebesar 36,5 (%) dan untuk fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ /kitosan dengan kemampuan optimum pada perbandingan 75:25 (mg:mL) dengan penurunan nilai COD sebesar 34,7 (%).
3. Penyinaran optimum menggunakan sinar UV selama 2 jam dengan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-bentonit}$ /kitosan mampu menurunkan nilai COD sebesar 37,04% dan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ /kitosan mampu menurunkan nilai COD sebesar 29,63%.

5.2 Saran

Diharapkan pada penelitian selanjutnya dilakukan,

1. Perancangan penggunaan jumlah fotokatalis sebelum melakukan sintesis fotokatalis.
2. Sintesis fotokatalis cukup dilakukan satu kali dalam kuantitas yang besar sehingga memiliki kualitas yang sama.